

(Sr · Ca)TiO₃계 입계층 세라믹의 Ca 변화량에 따른 미세구조 및 유전특성

논문
7-6-10

Microstructure and Dielectric Properties with a contents Ca of (Sr · Ca)TiO₃-based Grain Boundary Layer Ceramics

최운식*, 김충혁**, 이준웅*
(Woon-Shik Choi, Chung-Hyeok Kim, Joon-Ung Lee)

Abstract

Microstructures and dielectric properties of $(\text{Sr}_{1-x} \cdot \text{Ca}_x)\text{TiO}_3 + 0.006\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) ceramic were investigated. The specimens fired in a reducing atmosphere(N_2) were painted on the surface with CuO paste, and then annealed at 1100°C for 2 hr. SEM and EDAX revealed that CuO penetrated rapidly into the bulk along the grain boundaries during the annealing. Grain size increased with increasing Ca content up to 15[mol%], but decreased with further addition.

In the specimens with 10~15[mol%] of Ca, excellent dielectric properties were obtained as follows; dielectric constant <25000, dielectric loss($\tan \delta [\%]$) <0.3[%] and capacitance change rate with temperature < $\pm 10[\%]$, respectively. All the specimens in this study exhibited dielectric relaxation with frequency as a function of the temperature. The dispersive frequency was over $10^6[\text{Hz}]$.

Key Words(중요용어) : Dielectric constant(유전상수), Reducing atmosphere(환원 분위기), Dispersive frequency(분산 주파수), Dielectric loss(유전손실).

1. 서 론

오늘날 전기, 전자, 통신산업의 눈부신 발전으로 각종 전자회로에 들어가는 캐패시터(Capacitor)의 수요가 급증하고 있으며, 이들의 수요 증대에 따라서 각 캐패시터 제조회사들은 시장 요구의 대응책으로서 캐패시터의 소형화, 박막화, 고성능화 및 고신뢰성화의 방향으로 생산체제의 강화를 꾀하고 있다.

한편, 전자회로의 집적화로 인하여 소형·대용량을 갖는 캐패시터에 대한 요구가 증대하고 있으며, 이에 부응하여 적층캐패시터(Multi Layer Capacitor, MLC), 입계층(Boundary Layer, BL) 캐패시터 등이 개발·실용화되고 있다.

이들 중 입계층 캐패시터는 페로브스카이트(pe-rovskite) 구조를 갖는 세라믹에 반도전성을 부여

한 후 표면에 얇은 유전층(절연층)을 형성시키는 표면 경계층형(Surface Boundary Layer) 캐패시터와 반도전성 세라믹의 입계(Grain boundary)에 표면으로부터 금속산화물을 열화산시킴으로서 유전층을 형성시키는 입계층(Grain Boundary Layer, GBL) 캐패시터로 구분된다. 초기에는 유전상수가 큰 BaTiO_3 를 기본으로 한 GBL 캐패시터가 주류를 이루었으나 강유전성이 갖는 단점을 개선하기 위한 계획적인 연구결과 최근에는 대용량, 저손실이며, 정전용량의 온도특성이 양호한 상유전 특성을 갖는 SrTiO_3 계 GBL 캐패시터에 대한 연구가 활발히 진행^[1,4,15]되고 있다.

본 연구는 전기적인 특성면에서 신뢰성이 특히 양호한 것으로 알려진 SrTiO_3 계 세라믹의 Sr의 일부를 Ca로 치환시킴으로써 유전율의 온도특성을 개선한 $(\text{Sr} \cdot \text{Ca})\text{TiO}_3$ 계 BL 세라믹을 제작한 후 유전율의 온도 및 주파수 특성과 미세구조의 변화가 유전특성에 미치는 영향 등을 고찰하였다.

2. 실 험

* : 광운대학교 전기공학과

** : 광운대학교 전산원

접수일자 : 1994년 8월 10일

심사완료 : 1994년 9월 12일

2-1. 시편제작

시편제작에 사용된 주 시료는 CERAC社의 SrCO₃, CaCO₃, TiO₂와 반도체화제로서 미량의 Nb₂O₅를 사용하였으며, 2차 열처리시 열화산 금속 산화물로서 CuO를 사용하였다. 각 시료는 기본 조성식 ($(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3 + 0.006\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$))에 따라 전자천칭을 사용하여 청량하였으며, 아세톤을 분산매로 하여 알루미나 유발에서 혼합한 후 1100 °C에서 2시간 동안 하소(calcining)하였다. 하소된 혼합물을 알루미나 유발에서 분쇄한 후 결합제로서 P.V.A.(polyvinyl alcohol)를 2[wt%] 혼합하여 원통형 금형($\Phi:20[\text{mm}]$)에 약 3[g]씩 넣고 1500 [kg/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 그림 1과 같이 전기로에 배치하고 1350°C에서 3시간 동안 N₂ 분위기에서 1차 소결하여 반도체 세라믹을 제작하였다. 이때 온도 상승률은 200°C/h였다. 1차 소결로부터 얻은 반도체 세라믹을 약 1 [mm]의 두께로 연마(polishing)하여 표면에 CuO를 도포한 후 1100°C에서 2시간 동안 2차 열처리함으로써 입계를 절연화시켰다. 2차 열처리된 시편의 양면에 silver paste를 스크린법으로 인쇄한 후 800°C에서 20분간 소성하여 전극으로 사용하였다. 그림 2에 시편의 제작공정을 나타내었다.

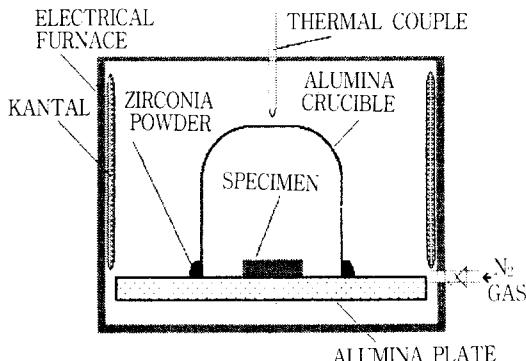


그림 1. 소결시 전기로와 도가니의 구조

Fig. 1. Electrical furnace and Crucible structure for the sintering.

2-2. 측정

● 구조적 특성

1차 소결하여 얻은 반도체 세라믹 시편의 조성에 따른 결정립의 성장과정과 미세구조를 관찰하기 위하여 소결된 시편의 표면을 연마한 후 HNO₃, 아세톤, 알콜 등으로 세척하여 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 표면으로부터 금속산화물을 엘

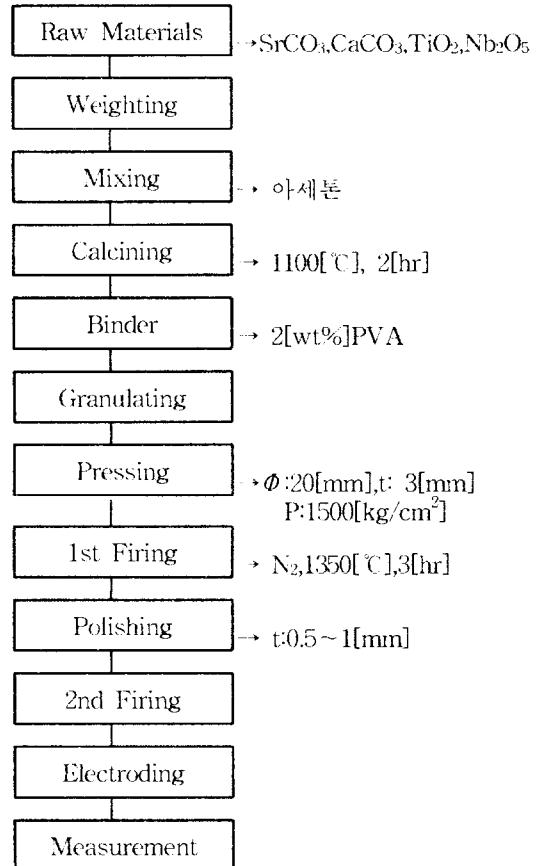


그림 2. 시편의 제작공정

Fig. 2. Processing diagram of the specimen.

화산시킨 2차 열처리 시편의 결정입계에 형성되는 유전층 및 그 원소를 확인하기 위하여 EDAX (energy dispersive analysis of X-ray)를 이용하여 분석하였다. 평균결정립의 크기는 Jeffries의 면적법^[6]을 이용하여 계산하였다.

1차 소결한 반도체 세라믹의 소결밀도는 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\rho = \frac{W}{W-W'} \times \rho' [\text{ g/cm}^3] \quad (1)$$

여기서, ρ : 시편의 소결밀도 [g/cm^3], W : 시편의 공기중에서의 무게 [g], W' : 시편의 물속에서의 무게, ρ' : 물의 밀도 [g/cm^3]이다.

Ca의 변화량에 따른 결정구조 및 격자상수의 변화등을 1차 소결된 시편에 대해 CuK α 를 타겟으로한 X선 회절장치(D-Max 3, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였다. 이때의 조건은 $2\theta=20\sim$

80°, 인가해준 전압과 전류는 1[kV], 30[mA], 스텝(step)폭은 0.04였다.

● 전기적 특성

1차 소결된 반도체 세라믹의 비저항은 시편의 양면에 인듐(In) 전극을 증착한 후 Electrometer를 사용하여 DC 2단자법으로 측정하였다. 2차 열처리 시편의 비저항은 은(silver paste) 전극을 부착하여 High Resistance Meter(HP 4329A)로 50[V] 인가 후 측정하였다.

2차 열처리 시편의 비유전율(relative dielectric constant: ϵ_r)은 LCR Meter(HP 4194A)를 이용하여 온도범위 -150°C ~ +210°C에서 1[kHz], 1[V_{rms}]의 교류전계하에서 정전용량을 측정한 후 식 (2)에 의하여 계산하였으며, 온도변화에 따른 정전용량의 안정성을 나타내는 정전용량의 온도계수(temperature coefficient of capacitance, TCC)는 측정된 정전용량을 이용하여 식 (3)으로부터 계산하였다.

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_{os}} \quad (2)$$

여기서, ϵ_r : 겉보기 비유전율, ϵ_{os} : 진공중의 유전율[F/m], C : 정전용량[F], S : 전극의 면적 [m²], d : 시편의 두께[m]이다.

$$TCC = \frac{C_t - C_{20}}{C_{20}} \times 100[\%] \quad (3)$$

여기서, TCC : 정전용량의 온도계수[%], C_{20} : 20°C에서의 정전용량[F], C_t : t°C에서의 정전용량[F]이다.

또한, 정전용량의 주파수 특성은 100[Hz]~10[MHz]의 주파수 범위에서 측정하였으며, 전압인가에 따른 정전용량의 변화를 관측하기 위한 C-V특성은 직류전압(0~40V)을 인가하면서 LCR meter로 정전용량을 측정하여 알아 보았다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 미세구조 및 X-ray 회절

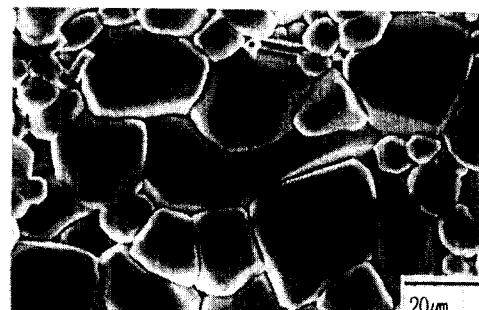
사진 1에 Ca의 치환량에 따른 (Sr·Ca)TiO₃ 1차 소결 시편 및 2차 소결 시편의 미세구조를 나타내었다. 사진 1(a), (b), (c), (d)로 부터 Ca의 치환량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기가 증가하며, 20[mol%] 치환시 감소를 나타내고 있다 (각 시편의 평균 결정립의 크기는 (a)=9.454, (b)=13.145,

(c)=16.97, (d)=13.145[μm]이다). 여러 결정립들이 만나는 부분(multi-grain junction)에 결정립과는 다른 입계상이 존재(○표)하며 이 입계상은 입자 내부와는 조성이 다른 Ti를 많이 함유한 제 2상을 EDAX 분석을 통하여 확인할 수 있었다.

사진 1(e),(f)는 CuO를 도포하여 1100°C에서 2차 열처리한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 표면으로부터 열화산된 CuO는 결정립 사이의 입계에

사진 1. 1. 환원 ((a),(b),(c),(d)) 및 2차 열처리((e), (f) 시편의 전자현미경 사진

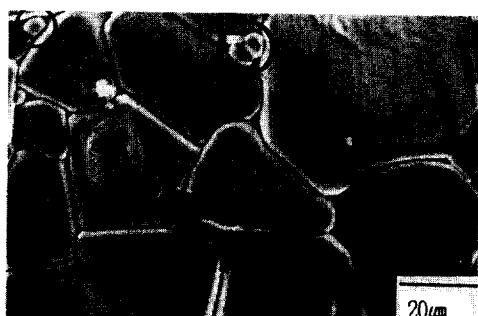
Photo. 1. SEM Photo.(a) of reduced ((a),(b),(c), (d)) and 2nd fired ((e),(f)) specimen.



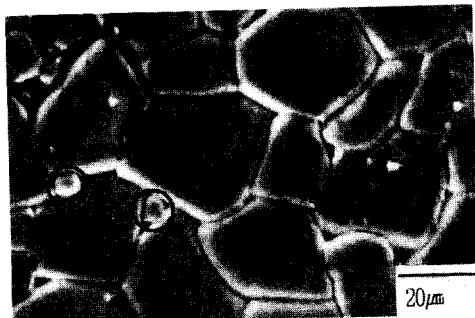
(a) Ca=5[mol%], in N₂



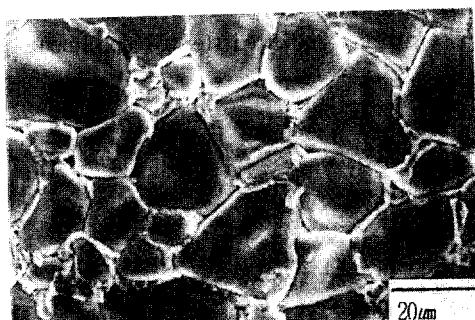
(b) Ca=10[mol%], in N₂



(c) Ca=15[mol%], in N₂



(d) Ca=20[mol%], in N₂

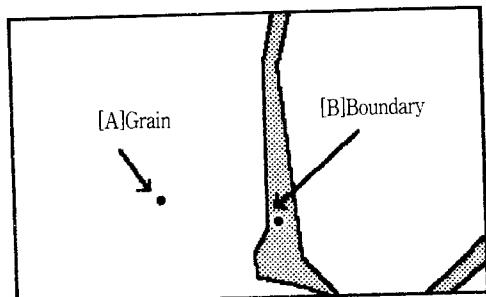


(e) Ca=10[mol%], Cu

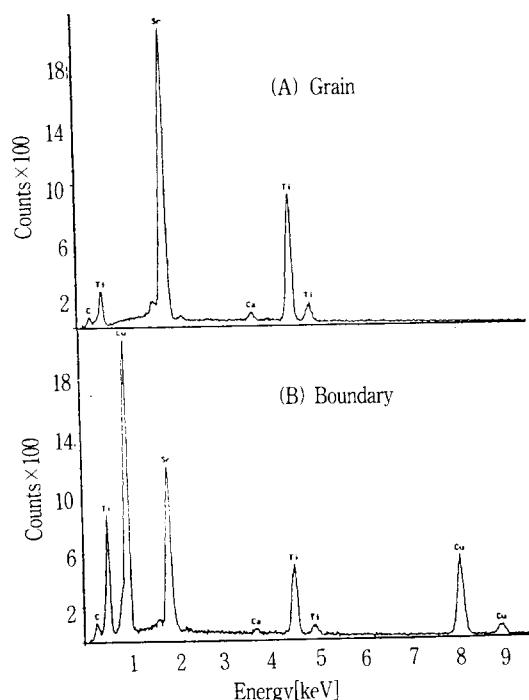


(f) Ca=5[mol%], Cu

연속적이고 얇은 입계상을 형성하고 있음을 알 수 있다. 사진 1(f)의 결정립과 입계에 대한 개략도와 EDAX분석 결과를 그림 3(a), (b)에 나타낸다. EDAX 분석결과 시편내부로 침투된 Cu는 결정입자(grain)에는 존재하지 않고 결정입계(grain boundary)에만 존재하였으며, 입계에 제 2상을 이루고 있음을 알 수 있다. 또한, 표면으로부터 열화산시킨 CuO는 R. Wernicke⁵⁾이 보고한 바와 같이 2차 열처리하는 동안 열화산시킨 산화물의 유리상이 입계에 존재하던 잉여 TiO₂상을 선택적으로 용해(selective melting)하면서 시편 내부로 침투하여 제 2상과 연속적인 입계상을 이루고 있을 것으로 생각된다.



(a)



(b)

그림 3. 2차 열처리된 x=0.05 시편(사진 1(f))의 개략도(a) 및 EDAX(b)

Fig. 3. Scheme(a) and EDAX(b) of 2nd fired x=0.05 specimen.

그림 4는 x=0.15 시편에 대한 혼합분말, 하소분말 및 1차 소결 시편의 X-ray 회절분석 결과이다. 각 회절선의 면지수(hkl)는 X선 분석 결과로부터 얻은 회절각(2θ)과 면간거리(d)를 이용하여 계산⁶⁾하였으며, 1차 열처리시 완전한 입방 페로브스카이트(cubic perovskite)구조를 형성하고 있음을 나타내고 있다.

그림 5는 Ca 치환량에 따른 각 시편의 격자정수

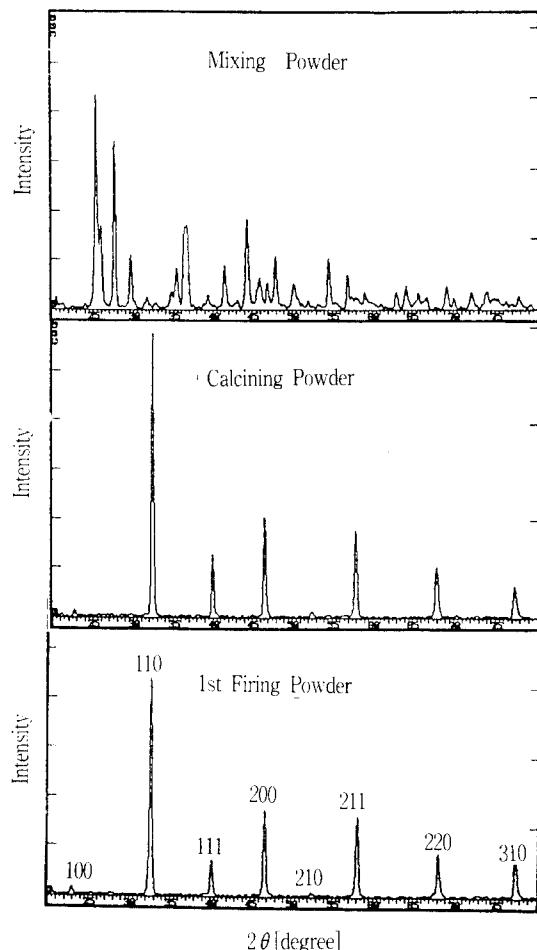
그림 4. $x=0.15$ 시편의 X선 회절 형태

Fig. 4. X-ray Diffraction Pattern of the $x=0.15$ Specimen.

의 변화를 나타낸 것이다. 격자정수는 X선 분석 결과로부터 얻은 면간거리(d)를 식(4)에 대입하여 구하였다⁶⁾.

$$d = \frac{\alpha}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} [\text{Å}] \quad (4)$$

여기서, d : 면간 거리[Å]

α : 격자상수[Å]

h, k, l : 면지수

그림에서 Ca의 치환량이 15[mol%]까지는 격자정수의 감소를 나타내다 그 이상 치환시 포화를 나타내고 있다. 이것은 Sr보다 원자반경이 작은

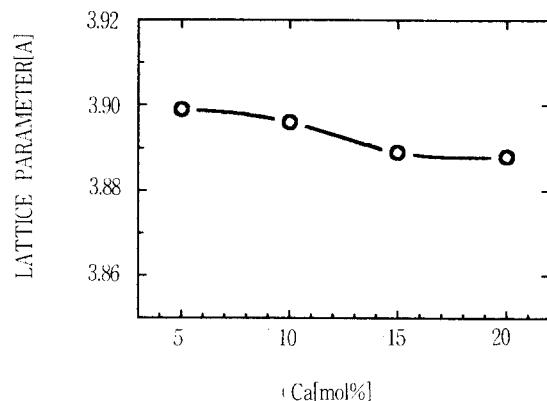


그림 5. Ca 치환량에 따른 격자정수

Fig. 5. Lattice Parameter with Displace Contents of Ca.

Ca가 치환되면서 격자정수가 감소하며, 15[mol%] 이상 치환하면 더이상 치환되지 못하고 포화되는 것으로 생각된다.

3-2. 소결의도 및 비저항

그림 6은 Ca의 치환량에 따른 1차 소결시편의 상대밀도를 나타낸 것이다. 이론밀도는 XRD분석 결과로부터 얻어진 격자정수와 본 연구에 사용된 조성식으로부터 계산되었다. Ca의 치환량이 10 [mol%] 이상인 시편에 있어서 이론밀도의 95[%] 이상에 상당하는 것으로 양호한 결과를 나타내고 있다.

그림으로부터 Ca의 치환량이 증가함에 따라 밀도가 증가하며, 20[mol%] 치환시 약간의 감소를

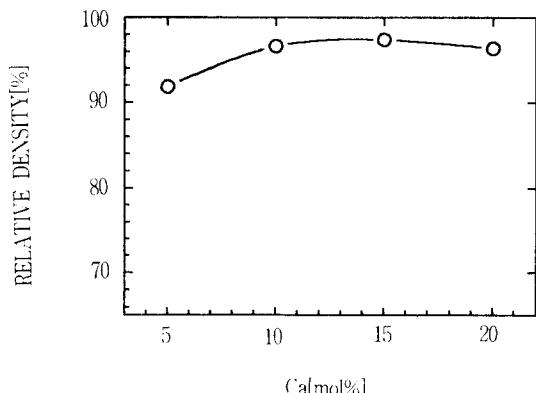


그림 6. Ca 치환량에 따른 상대밀도

Fig. 6. Relative Density with displace content of Ca.

나타내는데 이는 미세구조 관측결과와 일치하는 것으로 생각된다. 즉, 평균 결정립의 크기가 증가함에 따라 밀도도 증가하며, 평균 결정립의 크기가 감소하는 20[mol%] Ca 치환시 소결밀도도 약간의 감소를 나타내고 있다.

그림 7은 Ca의 치환량에 따른 환원 및 2차 열처리 시편의 비저항을 나타낸 것이며, 반도체 시편의 비저항은 $<10^3$, 2차 열처리한 시편의 비저항값은 $10^9 \sim 10^{11}$ 의 값을 나타내었다. 보고된 바에 의하면 (Sr,Ca)TiO₃계 세라믹을 반도체화제와 함께 환원 분위기(H₂/N₂) 중에서 소성할 경우 $10^9 \sim 10^{11}[\Omega\text{cm}]$ 정도의 반도체 세라믹을 얻는 것으로 알려져 있으나 본 연구에서 N₂만의 분위기 중에서 소성한 결과 반도체 세라믹의 비저항은 $10^9 \sim 10^{12}[\Omega\text{cm}]$ 정도의 비저항을 얻었으며, 이것은 N₂만의 분위기에서 H₂/N₂ 분위기보다 환원성이 약하다는 것을 의미한다.

3-3. 유전특성

● 유전율의 온도특성

그림 8에 Ca의 치환량에 따른 2차 소결 후 (Sr,Ca)TiO₃ 세라믹스의 유전상수의 온도특성을 나타낸다. Ca의 치환량이 증가함에 따라 15[mol%] 까지는 큰 변화가 없으나 그 이상 치환되면 유전상수가 급격히 감소하는 것으로 보아 양호한 특성을 얻을 수 있는 Ca의 치환 한계는 15[mol%] 이하라고 생각된다. 15[mol%] Ca에서 비저항 및 상대밀도 등이 최대값을 나타내고 있는 구조적 결과로부터 얻어진 data와 일치하는 결과임을 알 수 있다.

이와같은 현상은 2차 열처리시 시편의 표면으로부터 열화산된 Cu 유리상(glass phase)과 입계에 존재하는 TiO₂상과의 반응이 활발히 진행되어 입자 주위에 균일한 액상막이 형성되면서 제2상에 의한 정전용량의 기여가 증가되어 유전상수가 커지게 되며, Ca의 치환량이 15[mol%]를 넘으면 (Sr,Ca)TiO₃ 산화층의 확산이 급격히 진행되어 유전층의 두께가 증가하면서 유전상수가 감소하게 되는 것으로 생각된다.

또한, Ca/Sr의 비가 증가함에 따라서 tan δ 값이 크게되는 것은 CaTiO₃가 재산화되기 쉬운것과 같이 Ca 고용의 영향으로 2차 열처리시 결정립계의 재산화가 쉽게 진행되고, 결과적으로 입계층의 두께가 두껍게 되어 유전율이 감소되며, 동시에 입계에 입계층이 생기고 그 저항이 tan δ에 영향을 미치는 것⁷⁾으로 추측된다. 또한 고온측(>100°C)에서 정전용량이 급격히 증가하고 있는데 이는 (Sr·

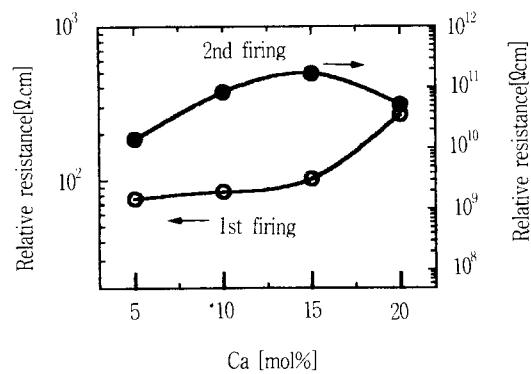


그림 7. Ca의 치환량에 따른 환원(a) 및 2차 열처리(b) 시편의 비저항

Fig. 7. Resistivity of Reduced(a) and 2nd fired specimens with the content of Ca.

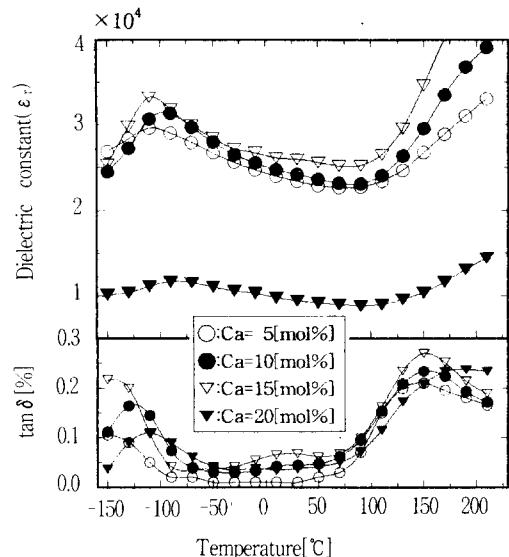


그림 8. Ca의 변화량에 따른 유전상수 및 유전손실(tan δ)의 온도의존성

Fig. 8. Temperature Dependence of Dielectric Constants and Dielectric Loss(tan δ [%]) with contents of Ca.

Ca)TiO₃ 확산층의 저항이 온도가 증가함에 따라 감소하고 그 결과 정전용량의 크기에 영향을 미치는 입계층의 두께가 얇아져서 전체적으로 정전용량이 증가하는 것이라 생각할 수 있다.

온도에 따른 정전용량의 변화를 그림 9에 나타냈다. 그림에서 보는바와 같이 본 연구에 사용된 시편의 정전용량의 온도계수는 -25°C ~ +85°C의 온도 범위에서 <±10[%]의 값으로 대단히 양호한

값을 보이고 있다. 이것은 110[K]이상에서 상유전상(parelectric phase)이 되는 순수한 SrTiO₃의 유전상수는 110[K]이상에서 Curie-Weiss법칙에 의하여 온도가 증가함에 따라 감소하는 음의 온도계수(negative temperature coefficient)를 가지며, 입계에 제2상을 형성하고 있는 액상은 온도에 따라 유전상수가 증가하는 양의 온도계수(positive temperature coefficient)를 갖기 때문에^{8,9)}에 두 성질 즉 제2상층(양의 온도계수를 갖는 Cu의 액상)과 확산층((Sr·Ca)TiO₃ 확산층)의 보상효과에 의해서 본 연구에 사용된 시편들이 보다 안정한 온도특성을 나타내게 되는 것으로 생각된다.

● 유전율의 주파수 특성

그림 10은 정전용량의 주파수 특성을 나타낸 것이다. 10⁶Hz 이상에서 정전용량의 분산(dispersion)이 일어남을 알 수 있으며, 이는 여러물질로 이루-

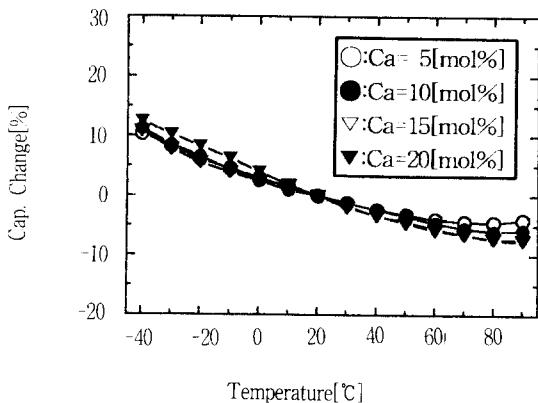


그림 9. 온도변화에 따른 정전용량의 변화
Fig. 9. Capacitance Change with Temperature.

어진 다층 유전체에 대한 Maxwell-Wagner 이론에 의하여 설명된다.¹⁰⁾ 또한, BL구조에서의 주파수 특성의 주 원인은 서로 다른 유전층에서의 유전완화(dielectric relaxation)에 의한 것으로 설명할 수 있으며, n형 반도체와 절연층으로 구성된 입계층 세라믹에서 완화(relaxation) 주파수(f_m ; Hz)는 다음과 같이 반도체부의 비저항(ρ)과 저주파(<수십 MHz)에서의 유전상수(ϵ)의 함수로 나타낼 수 있다.¹¹⁾

$$f_m = 1.8 \times \frac{10^{12}}{\epsilon_{\rho}} [Hz] \quad (5)$$

즉, 반도체부의 비저항이 증가하면 완화주파수는

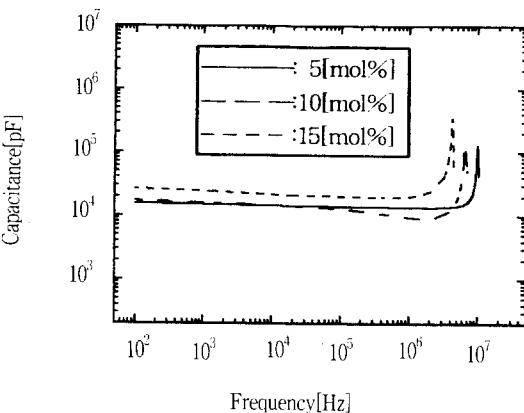


그림 10. 정전용량의 주파수 의존성
Fig. 10. Frequency dependence of Capacitance.

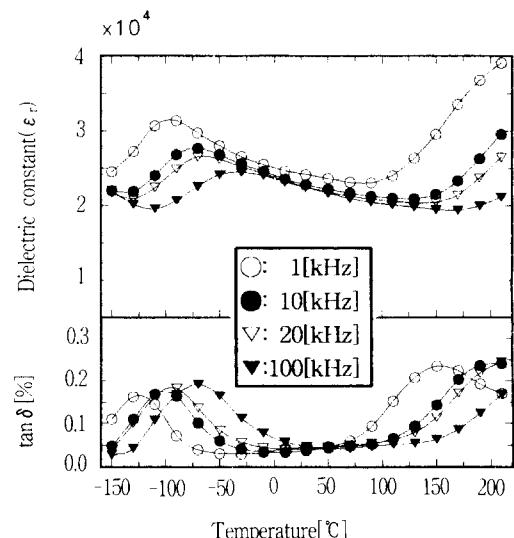


그림 11. 온도의 함수로서 유전상수의 주파수 의존성
Fig. 11. Frequency dependence of Dielectric Constant as a function of temperature.

감소하게 되며, 본 연구에 사용된 환원시편의 비저항 측정결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

본 연구에 사용된 유전체가 relaxor 즉, 유전율의 피아크가 주파수 증가에 따라 고온쪽으로 이동하는 것인지를 알아보기 위하여 x=0.10 시편에 대하여 1, 10, 20, 100[kHz]의 주파수에서 유전율의 온도특성을 측정한 것을 그림 11에 나타내었다. 그림으로부터 광범위한 상전이점을 갖는 x=0.10 시편은 relaxor임을 확인할 수 있었으며, 이러한 완

화 현상은 Johnson¹²⁾등이 제시한바와 같이 Sr²⁺, Ca²⁺등의 A-site 공공들의 구조적인 결함이 Nb⁵⁺이온들로 치환된 결과라고 해석할 수 있다.

또한, Gubkin¹³⁾등은 Curie 영역의 광법위한 분포는 조성의 불규칙, 부격자내의 양이온도의 무질서한 분포 등에 의한다고 제안한 바 있으며, 본 연구에 사용된 조성에서는 A-site의 공공들과 반도체화제로 첨가된 Nb⁵⁺에 의한 B-site의 구조적인 결함 및 조성의 불규칙에 의한 것으로 생각된다.

4. C-V 특성

그림 12는 C-V특성이다. 인가전압이 증가하여도 정전용량은 거의 변하지 않았으며, 15[V] 이후 전압이 증가함에 따라 약간의 감소를 나타내는데 이는 입계에 연속적으로 분포된 절연층이 존재하기 때문인 것으로 생각된다. 제 2상의 입계층에는 전자포획중심(electron trap center)으로 작용하는 불순물이나 격자 결함이 존재할 것으로 추측되므로 그림 13과 같은 밴드모델(band model)을 생각할 수 있다.¹⁷⁾ 그림 13으로부터 제 2상의 입계층, (Sr,Ca)TiO₃ 산화층(절연층), 전화 공핍층(depletion layer)의 정전용량을 각각 C_b, C_o, C_d라 하면 입계당 정전용량은 다음식으로 표시된다.¹⁴⁾

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_b} + \frac{2}{C_o} + \frac{2}{C_d} \quad (6)$$

식 (6)에서 전체 정전용량은 작은 정전용량을 갖는 층들에 의해 지배됨을 알 수 있으며, C-V 특성으로부터 전하 의존성을 갖는 전하 공핍층의 정전용량은 전체 정전용량에 기여하지 못함을 알 수 있는데 이는 공핍층의 두께가 입계의 두 절연층에 비해 매우 얇기 때문이라고 생각된다.

5. 결 론

(Sr_{1-x}·Ca_x)TiO₃+0.006Nb₂O₅(0.05≤x≤0.2)계 세라믹을 제작하여 미세구조 및 유전특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 평균 결정립의 크기, 소결밀도 및 2차 열처리시편의 비저항은 Ca의 치환량이 증가함에 따라 15 [mol%]까지는 증가하였으나 그 이상 치환시 감소하였다.

2) EDAX 분석결과 2차 열처리시에 도포한 Cu는 결정입계에 고르게 분포하고 있었다.

3) 표면으로부터 열화산시킨 Cu가 형성하는 제

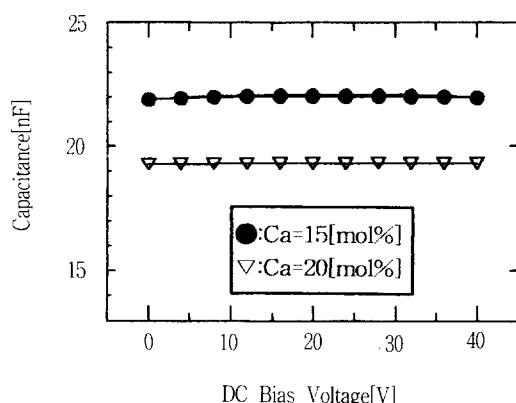


그림 12. 정전용량의 전압 의존성

Fig. 12. Voltage Dependence of Capacitance.

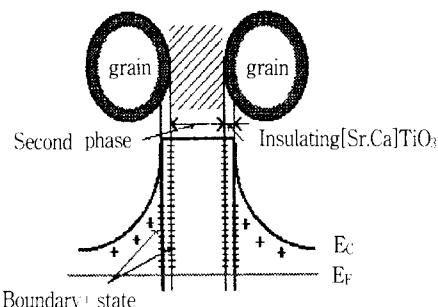


그림 13. (Sr,Ca)TiO₃ 세라믹의 밴드 모델

Fig. 13. Band Model of (Sr,Ca)TiO₃ Ceramic.

2상에 의해 유전율이 증가하였으며, Ca의 치환량이 20[mol%]이상에서는 재산화되기 쉬운 Ca의 영향으로 급격히 감소하였다.

4) 정전용량의 변화율은 사용온도(-30°C ~ 85°C)에서 ±10[%]이하로 양호한 값을 나타내었다.

5) 분산주파수는 10⁶[Hz] 이상이었으며, 본 연구에 사용된 모든 시편은 온도의 함수로서 주파수증가에 따라 유전위화 현상을 나타내었다.

6) C-V특성 분석 결과 (Sr,Ca)TiO₃ 산화층과 제 2상 사이에 공핍층이 존재하고 있으나 전체적인 정전용량에는 크게 기여하지 못하였다.

이상의 연구결과로부터 본 연구에 사용된 조성을 갖는 입계층 세라믹의 특성은 표면으로부터 열화산시킨 Cu가 형성하는 제 2상에 의해 크게 영향받는 것을 알았으며, 조성을 적절히 조절함으로써 비유전율(ϵ_r), 25,000이상, $\tan \delta [\%]$, 0.3 이하, 정전용량의 온도 변화율, ±10[%] 이하의 우수한 특성을 나타내는 캐패시터 재료를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] P.E.C. Franken, M.P.A. Jiengers et al., "Microstructure of SrTiO₃ Boundary-Layer Capacitor Material", J. Am. Ceram. Soc., Vol.64(12), pp.687-690, 1981.
- [2] Shigeki Shibagaki et al., "SrTiO₃-Bi₂O₃系コンデンサの粒界の電導特性", J. Ceram. Soc. Jpn., Vol.100(6), pp. 780-83, 1992.
- [3] Nobotatsu Yamaoka, "SrTiO₃-Based Boundary-Layer Capacitors", Ceram. Bull. Vol. 65 (8), pp.1149-52, 1986.
- [4] Yoshitaka Nakano et al., "Investigation of interface states in (Sr,Ca)TiO_{3-x}-based Ceramics", J. Appl. Phys., Vol.70(3), pp. 1539-1547, 1991.
- [5] R. Wernicke, "Formation of Second Phase Layers in SrTiO₃ Boundary Capacitors", Rev. of the Elect. Commun. Lab., Vol.19, pp.665-679, 1971.
- [6] 理學電機分析センタ-編, "X線回折の手引", 理學電機, p.72, 1981.
- [7] ニューケラスシリーズ編集委員会 編, 半導體セラミクスとその應用, ニューケラス⑦, 學獻社, pp.222-227, 1990.
- [8] U. Balachandran, N. G. Eror, "Solubility of Lanthanum in Strontium Titanate", J. Am. Ceram. Soc., Vol.66(4), p.c-75, 1983.
- [9] W.N. Lawless and H. Grannicher, "Temperature Dependent Polarizabilities in Paraelectric BaTiO₃ and SrTiO₃ at Low Temperature", Phys. Rev., Vol.157(2), p.157, 1967.
- [10] A.R. von Hippel, Dielectrics and Waves, John Wiley and Sons Inc., New York, p.228, 1954.
- [11] Shigeru waku et al., "Classification and Dielectrics of the Boundary Layer Ceramic Dielectrics", Rev. Commun. Lab., Vol.19, pp.665-679, 1971.
- [12] W. Johnson, L.E. Cross, F.A. Hummel, "Dielectric Relaxation in Strontium Titanates Containing Rare-Earth Lons", J. Appl. Phys., Vol. 41, pp.2828-2833, 1970.
- [13] A.N. Gubkin, A.M. Kashtanova, G.I. Skanavi, "Dielectric Properties of Strontium Bishmuth Titanates at Low Temperature", Fiz. Tverd. Teia., Vol.34 pp.1110-1116, 1961.
- [14] L.C. Walters & R.C. Grace, "Formation of Point Defects in Strontium Titanate", J. Phys. Chem. Solids, Vol.28, p.239, 1967.
- [15] ニューケラスシリーズ 編集委員會 編, 半導體セラミクスとその應用, ニューケラス⑦, 學獻社, pp.228-231, 1990.
- [16] 山口喬, "セラミックススキヤクタリセ" -ショ-ン技術, 烹業學會, pp.1-10(1987).
- [17] H. Nemoto and I. Oda, "Direct examination of electrical properties of single grain boundaries in BaTiO₃ PTC ceramics", Advances in ceramics, Vol. 1, 167-171 (1981).

저자소개



김충혁

1959년 9월 27일생. 1986년 2월 광운대학교 전기공학과 졸업. 1988년 9월 광운대 대학원 전기공학과(석사). 1993년 2월 광운대 대학원 전기공학과(공부). 1994년 현재 광운대 전자계산교육원 전임강사.



최운식

1962년 4월 17일생. 1989년 2월 광운대학교 전기공학과 졸업. 1991년 2월 광운대학교 대학원 전기공학과(석사). 1994년 현재 광운대학교 대학원 전기공학과 박사과정 수료.



이준웅

1940년 10월 24일생. 1964년 2월 한양대학교 전기공학과 졸업. 1970년 2월 한양대 기공학과(석사). 1979년 9월 France 국립Montpellier 전기공학과(공박). 1990년 1-12월 미국 미시시피 주립대 교환교수. 1994년 현재 광운대 전기공학과 교수. 현재 당 학회 편수위원장.